

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 900 836 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
10.03.1999 Patentblatt 1999/10

(51) Int. Cl.⁶: C10L 1/14

(21) Anmeldenummer: 98115479.2

(22) Anmeldetag: 18.08.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder: Clariant GmbH
65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:
• Krull, Matthias, Dr.
46147 Oberhausen (DE)
• Reimann, Werner, Dr.
65929 Frankfurt (DE)

(30) Priorität: 08.09.1997 DE 19739271

(54) Additiv zur Verbesserung der Fließfähigkeit von Mineralölen und Mineralöldestillaten

(57) Gegenstand der Erfindung ist ein Additiv zur Verbesserung der Fließfähigkeit von paraffinhaltigen Mineralölen und Mineralöldestillaten, enthaltend eine Mischung aus mindestens einem Ethylen/Vinylester-Co- oder Terpolymieren und mindestens einem Paraffindispersgator, dadurch gekennzeichnet, daß die genannte Mischung Ether und/oder Ester als Lösevermittler enthält, wobei

a) die Ether der Formel 1 entsprechen



worin R für lineare oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylgruppen mit 4 bis 30 Kohlenstoffatomen und R' für lineare oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylgruppen mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen steht

b) die Ester sich von ein- oder mehrwertigen Carbonsäuren mit 4 bis 30 Kohlenstoffatomen (Säurerest) und von ein- oder mehrwertigen Alkoholen mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen (Alkoholrest) ableiten, oder

c) die Ether und/oder Ester cyclisch sind, wobei die Ringgröße von 6 bis 30 Kohlenstoffatomen beträgt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verbesserung der Fließfähigkeit von Mineralölen und Mineralöldestillaten, dadurch gekennzeichnet, daß man ihnen das erfindungsgemäße Additiv zusetzt.

EP 0 900 836 A1

worin R für lineare oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylgruppen mit 4 bis 30 Kohlenstoffatomen und R' für lineare oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylgruppen mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen steht

- b) die Ester sich von ein- oder mehrwertigen Carbonsäuren mit 4 bis 30 Kohlenstoffatomen (Säurerest) und von ein- oder mehrwertigen Alkoholen mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen (Alkoholrest) ableiten, oder
c) die Ether und/oder Ester cyclisch sind, wobei die Ringgröße von 6 bis 30 Kohlenstoffatomen beträgt.

[0015] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verbesserung der Fließfähigkeit von Mineralölen und Mineralöldestillaten, dadurch gekennzeichnet, daß man ihnen das erfindungsgemäße Additiv zusetzt.

[0016] R sowie der Säurerest stehen vorzugsweise für lineare oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylgruppen mit 5 bis 22 Kohlenstoffatomen. R' sowie der Alkoholrest stehen vorzugsweise für lineare oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylgruppen mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen.

[0017] Als Beispiele für Ether seien Dihexylether, Dioctylether, Di-(2-Ethylhexyl)ether, und als Beispiele für Ester seien Ölsäure-Eicosylester, 2-Ethylhexylstearat, 2-Ethylhexylsäure-butytrat, Octansäureethylester, Hexansäureethylester, 2-Ethylhexylsäurebutylester, 2-Ethylhexylbutyrat und 2-Ethylhexylsäure-2-Ethylhexylester genannt.

[0018] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bilden R und R' bzw. der Säure- und der Alkoholrest einen Ring mit 8 bis 22 Ringgliedern.

[0019] Handelt es sich bei den Lösevermittlern um Ester, so ist die Verwendung von Mono- und Diestern von sowohl Dialkoholen als auch Dicarbonsäuren bevorzugt. Als Beispiele für Ester seien Adipinsäure-di(2-Ethylhexyl-ester), 2-Ethylhexandiol-(1,3)-mono-n-butytrat, 2-Ethylhexandiol-(1,3)-di-n-butytrat genannt.

[0020] Es ist weiterhin bevorzugt, dem Additiv neben den Ethern und/oder Estern bis zu 30 Gew.-% Alkylphenol-Aldehydharze und/oder bis zu 10 Gew.-% Alkohole, Aldehyde und/oder Acetale (jeweils bezogen auf die gesamte Zubereitung) zuzusetzen. Die Mischungen können weiterhin aliphatische und/oder aromatische Lösemittel enthalten.

[0021] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Ether und Ester enthaltende Mischungen, wie sie beispielsweise als Nebenprodukt bei der Oxosynthese entstehen, verwendet.

[0022] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein aus der Oxosynthese stammendes, hier im folgenden als MS bezeichnetes Lösemittelgemisch als Lösungsvermittler zugesetzt.

[0023] MS ist eine Mischung aus einer Reihe von aliphatischen und cyclischen, nichtaromatischen Kohlenwasserstoffen. Die Hauptbestandteile von MS können folgender Tabelle entnommen werden:

Bestandteil	Konzentrationsbereich (Gew.-%)
Di-2-ethylhexylether	10 - 25
2-Ethylhexylsäure-2-Ethylhexylester	10 - 25
C ₁₆ -Lactone	4 - 20
2-Ethylhexylbutyrat	3 - 10
2-Ethylhexandiol-(1,3)-mono-n-butytrat	5 - 15
2-Ethylhexanol	4 - 10
C ₄ - bis C ₈ -Acetale	2 - 10
2-Ethylhexandiol-(1,3)	2 - 5
Ether und Ester \geq C ₂₀	0 - 20

[0024] Als Ethylen/Vinylester-Co- bzw. -Terpolymere sind alle bekannten Co- bzw. Terpolymere dieses Typs und deren Mischungen einsetzbar, die bereits für sich alleine genommen die Kaltfließigenschaften von Mineralölen bzw. Mineralöldestillaten verbessern. Als geeignete Co- bzw. Terpolymere sind beispielsweise zu nennen:

Ethylen-Vinylacetat-Copolymere mit 10 - 40 Gew.-% Vinylacetat und 60 - 90 Gew.-% Ethylen;

die aus DE-A-34 43 475 bekannten Ethylen-Vinylacetat-Hexen-Terpolymere;

Die aus EP-A-0 154 177 bekannten Umsetzungsprodukte von alternierenden Copolymeren auf der Basis von α,β -ungesättigten Verbindungen und Maleinsäureanhydrid mit primären Monoalkylaminen und aliphatischen Alkoholen;

5 die aus EP-A-0 436 151 bekannten Umsetzungsprodukte von Copolymeren auf der Basis von Maleinsäureanhydrid und α,β -ungesättigten Verbindungen wie Styrol mit Dialkylaminen;

die in EP-A-0 283 293 offenbarten Copolymere auf der Basis von aliphatischen Olefinen und Maleinsäureanhydrid, wobei das Copolymere sowohl Ester- als auch Amidgruppen aufweist, von denen jede eine Alkylgruppe mindestens 10 Kohlenstoffatome enthält;

die aus EP-A-0 436 151 bekannten Umsetzungsprodukte von Copolymeren auf der Basis von Maleinsäureanhydrid und α,β -ungesättigten Verbindungen wie Styrol mit Dialkylaminen;

15 die in EP-A-0 606 055 beschriebenen Terpolymere auf der Basis von α,β -ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden, α,β -ungesättigten Verbindungen und Polyoxyalkylenethern von niederen, ungesättigten Alkoholen;

die aus EP-A-0 688 796 bekannten Copolymere auf der Basis von α,β -ungesättigten Olefinen mit mindestens 3 C-Atomen und α,β -ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden, wobei die Dicarbonsäureanhydrideinheiten durch polymeranaloge Umsetzung mit Polyetheraminen oder Alkanolaminen in Imid-, Amid- und Ammonium-Einheiten überführt wurden;

20 die in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 196 45 603.7 beschriebenen statistischen Co- und Terpolymere auf der Basis von Ethylen, α,β -ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden sowie gegebenenfalls weiteren α,β -ungesättigten Verbindungen, wobei die Dicarbonsäureanhydrideinheiten zu einem hohen Anteil als Imideinheiten vorliegen und in geringerem Anteil als Amid/Ammoniumsalzeinheiten.

[0034] Die erfindungsgemäßen Mischungen werden Mineralölen oder Mineralöldestillaten in Form von Konzentraten zugesetzt. Diese Konzentrate enthalten vorzugsweise 1 bis 70, insbesondere 5 bis 60 Gew.-% an Vinylester-Copolymeren und Paraffindispersatoren im Verhältnis 1:10 bis 10:1, insbesondere im Verhältnis 1:5 bis 5:1 und 1 bis 60 Gew.-% insbesondere 5 bis 50 Gew.-% der erfindungsgemäßen Lösungsmittel. Der Rest auf 100% können aliphatische, aromatische Lösemittel sowie Alkylphenolpharse, Alkohole, Aldehyde und/oder Acetale sein. Durch die erfindungsgemäßen Mischungen in ihren rheologischen Eigenschaften verbesserte Mineralöle oder Mineralöldestillate enthalten 0,001 bis 2, vorzugsweise 0,005 bis 0,5 Gew.-% der Mischungen, bezogen auf das Destillat.

30 [0035] Mit dem gleichen Ergebnis, die Wirksamkeit als Fließverbesserer für bestimmte Substrate zu optimieren, können die erfindungsgemäßen Mischungen auch zusammen mit einem oder mehreren öllöslichen Co-Additiven eingesetzt werden, die bereits für sich allein die Kaltfließigenschaften von Rohölen, Schmierölen oder Brennölen verbessern, wie etwa Kammpolymere. Unter Kammpolymeren versteht man Polymere, bei denen Kohlenwasserstoffreste mit mindestens 8, insbesondere mindestens 10 Kohlenstoffatomen an einem Polymerrückgrat gebunden sind. Vorzugsweise handelt es sich um Homopolymere, deren Alkylseitenketten mindestens 8 und insbesondere mindestens 10 Kohlenstoffatome enthalten. Bei Copolymeren weisen mindestens 20 %, bevorzugt mindestens 30 % der Monomeren Seitenketten auf (vgl. Comb-like Polymers - Structure and Properties; N. A. Paté and V. P. Shibaev, J. Polym. Sci. Macromolecular Revs. 1974, 8, 117 ff). Beispiele für geeignete Kammpolymere sind z. B. Fumarat/Vinylacetat-Copolymere (vgl. EP-A-0 153 176), Copolymere aus einem C_6 - C_{24} - α -Olefin und einem N- C_6 - bis C_{22} -Alkylmaleinsäureimid (vgl. EP-A-0 320 766), ferner veresterte Olefin/Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Polymere und Copolymere von α -Olefinen und veresterte Copolymere von Styrol und Maleinsäureanhydrid.

[0036] Das Mischungsverhältnis (in Gewichtsteilen) der erfindungsgemäßen Mischungen mit Kammpolymeren beträgt 1 : 10 bis 20 : 1, vorzugsweise 1 : 1 bis 10 : 1.

40 [0037] Die erfindungsgemäßen Mischungen sind geeignet, die Kaltfließigenschaften von tierischen, pflanzlichen oder mineralischen Ölen zu verbessern. Sie sind für die Verwendung mit Mitteldestillaten besonders gut geeignet. Als Mitteldestillate bezeichnet man insbesondere solche Mineralöle, die durch Destillation von Rohöl gewonnen werden und im Bereich von 120 bis 450 °C siedend, beispielsweise Kerosin, Jet-Fuel, Diesel und Heizöl. Die Konzentrate zeigen eine deutlich verbesserte Lagerstabilität vor allem bei niedrigen Temperaturen.

55 [0038] Die neuen Mischungen können allein oder auch zusammen mit anderen Zusatzstoffen verwendet werden, beispielsweise mit Entwachsungshilfsmitteln, Korrosionsinhibitoren, Antioxidantien, Lubricity-Additiven oder Schlamminhibitoren. Die Zugabe dieser Additive zum Öl kann zusammen mit den erfindungsgemäßen Mischung oder auch separat erfolgen.

EP 0 900 836 A1

Tabelle 1 (fortgesetzt)

Ether und Ester als Lösevermittler. Alle Angaben in Gew.-%.								
A	B	C	F	E	Lösevermittler	23 °C	60 °C	
40			40		20 % Solvent Naphtha (Vergleich)	2-phasig	trübe	5
60				30	10 % MS	trüb, homogen	trüb, homogen	
40		40			20 % MS	trüb, homogen	klar, homogen	
40				40	20 % MS	trüb, homogen	klar, homogen	10
53				27	20 % MS	trüb, homogen	klar, homogen	
40		40			20 % Dihexylether	trüb, homogen	klar, homogen	
40			40		20 % Dihexylether	trüb, homogen	klar, homogen	
40				40	20 % Dihexylether	trüb, homogen	klar, homogen	15
53				27	20 % Dihexylether	trüb, homogen	klar, homogen	
40		40			20 % Adipinsäure-di(2-EH-ester)	trüb, homogen	klar, homogen	
40			40		20 % Adipinsäure-di(2-EH-ester)	trüb, homogen	klar, homogen	20
40				40	20 % Adipinsäure-di(2-EH-ester)	trüb, homogen	klar, homogen	
53				27	20 % Adipinsäure-di(2-EH-ester)	trüb, homogen	klar, homogen	
40				40	20 % Hexansäureethylester	trüb, homogen	klar, homogen	25
53				27	20 % Octansäureethylester	trüb, homogen	klar, homogen	
	25			50	25 % MS	klar, homogen	klar, homogen	
	34			33	33 % MS	trüb, homogen	klar, homogen	
	25			50	25 % Dihexylether	klar, homogen	klar, homogen	30
	34			33	33 % Dihexylether	trüb, homogen	klar, homogen	
	25			50	25 % Adipinsäure-di(2-EH-ester)	trüb, homogen	klar, homogen	
	34			33	33 % Adipinsäure-di(2-EH-ester)	trüb, homogen	trüb, homogen	
53				27	20 % Ölsäure-Eicosylester	trüb, homogen	klar, homogen	35
53		27			20 % 2-Ethylhexylstearat	trüb, homogen	klar, homogen	
53			27		20 % 2-Ethylhexylstearat	trüb, homogen	klar, homogen	
53				27	20 % 2-Ethylhexylstearat	trüb, homogen	klar, homogen	40
Bei erneutem Erwärmen bleiben die erfindungsgemäßen Mischungen homogen.								

Liste der verwendeten Handelsbezeichnungen

45

[0042]

50

55

Solvent Naphtha	aromatische Lösemittelgemische mit Siedebereich 180 bis 210°C
®Shellisol AB	
®Solvesso 150	
®Solvesso 200	aromatisches Lösemittelgemisch mit Siedebereich 230 bis 287°C
®Exxsol	Dearomatisierte Lösemittel in verschiedenen Siedebereichen, beispielsweise ®Exxsol D60: 187 bis 215°C



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 11 5479

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.8)
D,X	EP 0 398 101 A (BASF) 22. November 1990 * Seite 4, Zeile 36 - Zeile 40 *	1,2,5,7,8	C10L1/14
X	EP 0 485 774 A (BASF) 20. Mai 1992 * Seite 6, Zeile 32 - Zeile 42; Beispiel 20 *	1,2,4,5,7,8	
X	US 4 661 120 A (CARR ET AL.) 28. April 1987 * das ganze Dokument *	1,2,4,5,7,8	
A	GB 2 308 129 A (LUBRIZOL) 18. Juni 1997 * das ganze Dokument *	1-8	
A	EP 0 673 990 A (SHELL) 27. September 1995 * das ganze Dokument *	1-8	
A	GB 2 189 251 A (ROHM) 21. Oktober 1987 * das ganze Dokument *	1-8	
A	WO 96 18708 A (EXXON) 20. Juni 1996 * das ganze Dokument *	1-8	
A	US 4 019 878 A (WISOTSKY) 26. April 1977 * Spalte 4, Zeile 36 - Zeile 42 *	1-8	
D,A	EP 0 733 694 A (EXXON) 25. September 1996 * das ganze Dokument *	1-8	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 15. Dezember 1998	Prüfer De La Morinerie, B
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03/92 (P4/C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 98 11 5479

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 15-12-1998.
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

15-12-1998

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9618708 A		WO 9704044 A	06-02-1997
		EP 0839174 A	06-05-1998
		FI 980047 A	13-01-1998
		NO 980143 A	06-03-1998
US 4019878 A	26-04-1977	KEINE	
EP 733694 A	25-09-1996	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82